

# METHOD FOR PRODUCING HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN PARTICLE

**Patent number:** JP2002212331

**Publication date:** 2002-07-31

**Inventor:** SUGYO YASUNARI; ITO KIICHI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- **international:** *A61F13/15; A61F13/53; C08F2/18; C08F6/00; C08J9/12; A61F13/15; C08F2/12; C08F6/00; C08J9/00; (IPC1-7): A61F13/15; A61F13/53; C08F6/00; C08J9/12; C08F2/18; C08L101/00*

- **european:**

**Application number:** JP20010012728 20010122

**Priority number(s):** JP20010012728 20010122

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002212331

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a highly water-absorbing resin particle, with which the surface area of a water-absorbing resin particle is increased by an exceedingly simple operation to improve the water-absorbing performances of the resin particle. **SOLUTION:** This method for producing the highly water-absorbing resin particle is characterized in that a hydrous water-absorbing resin particle is pressurized with stirring in an airtight container. One end of the airtight container is opened, the hydrous water absorption resin particle is released to a zone under pressure lower than pressure in the airtight container to give a foamed particle of the water-absorbing resin.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-212331

(P2002-212331A)

(43)公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 J 9/12	CEY	C 08 J 9/12	CEY 4C003
C 08 F 2/18		C 08 F 2/18	4F074
// A 61 F 13/53		C 08 F 6/00	4J011
13/15		C 08 L 101:00	4J100
C 08 F 6/00		A 61 F 13/18	307B
		審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-12728(P2001-12728)

(22)出願日 平成13年1月22日 (2001.1.22)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 須堯 保成

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者 伊藤 喜一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人 100112438

弁理士 櫻井 健一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂粒子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 吸水性樹脂粒子を極めて簡単な操作により高表面積化し、その吸水性能を改善する高吸水性樹脂粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加圧した後、密閉容器の一端を解放して含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内圧よりも低圧の領域に放出して吸水性樹脂の発泡粒子となすことを特徴とする高吸水性樹脂粒子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加圧した後、密閉容器の一端を解放して含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内圧よりも低圧の領域に放出して吸水性樹脂の発泡粒子となすことを特徴とする高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項2】含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加熱しながら加圧することを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項3】含水吸水性樹脂粒子の含水率が20～50重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項4】加熱温度が100～200℃であることを特徴とする請求項2又は3記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】加圧圧力が2～3MPaG(20～30Kg/cm<sup>2</sup>G)であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項6】吸水性樹脂粒子は、非含水状態で平均粒子径が100～3000μmであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項7】含水吸水性樹脂粒子が、水溶性重合性モノマーを含む単量体水溶液を逆相懸濁重合法により製造した粒子であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項8】含水吸水性樹脂粒子として、水溶性重合性モノマーを含む単量体水溶液の逆相懸濁重合終了後の懸濁液を用いることを特徴とする請求項7に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項9】水溶性重合性モノマーが脂肪族不飽和カルボン酸又はその塩であることを特徴とする請求項7又は8に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

【請求項10】含水吸水性樹脂粒子の放出が、無機ガスによる背圧をかけながら大気圧領域に行われることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高吸水性樹脂粒子の製造方法に関するものである。詳しくは、本発明は、吸水性樹脂粒子を発泡粒子となすことによりその吸水性能を向上させた高吸水性樹脂粒子の製造方法に関するものであり、本発明方法によって製造された高吸水性樹脂粒子は、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料等の分野に広く使用されるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、高吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料に利用されており、その為の数々の高吸水性樹脂が提案されてきている。近年、失禁者用

パッド、生理用ナプキンや大人用向け紙おむつ等の吸収性物品の市場の拡大に伴い、これらの衛生材料に対する性能や品質の改善が求められ、特に失禁者用パッドや大人用紙おむつに対しては吸水速度が早く、且つ吸水能も高い優れた性能の要求が強く、それらに使用できる高吸水性樹脂の開発が急がれている。

【0003】吸水性樹脂の吸水速度を高めるために、吸水性樹脂の表面積を大きくする方法が知られているが、その一つの方法は単に吸水性樹脂粒子の粒子径を小さくしているに過ぎないため、吸収性物品に使用した場合、吸水ゲルの接点が増大し、吸水ゲル間を水分や液体が通過しにくくなる現象が発生し、性能が向上しない。粒子径を小さくせずに吸水性樹脂の表面積を大きくする方法として、樹脂を製造する重合時に水溶性重合性モノマーを増粘させ気泡を存在させ重合させる方法(特開平10-57805、特開平10-60014、特開平10-114801、特開平10-168129号公報)が提案されている。

【0004】しかし、この方法では、水溶性重合性モノマー中に気泡を存在させて重合させた場合、気泡が断熱効果を示すため、水溶性重合性モノマー中の重合熱(発熱)を十分に除去することが困難であるため反応器の側壁部近辺の水溶性重合性モノマーと反応器中心部の水溶性重合性モノマーの間に温度差が生じ、そのために重合槽内の温度が均一に保たれず、均質な高吸水性樹脂を得ることが出来ない。しかも、このような方法で製造した高吸水性樹脂は気泡を存在させないで製造した高吸水性樹脂よりも吸水性能は低下するので、高表面積化されていても高吸水性樹脂の性能を大幅に改良することは出来ない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、吸収性物品に適した吸水速度が速くしかも吸水率も高い高吸水性樹脂の製造について鋭意研究の結果、吸水性樹脂粒子の含水ゲルを加熱下加圧した状態から低圧領域に放出することによって、樹脂粒子の内部に気泡が生じ表面積が高められた粒子を製造することが出来、このようにして得られた樹脂粒子は、極めて吸水速度が高く吸水性能に優れていることを見出し、本発明を達成した。また、発泡と同時に意外にも残存モノマーも気化するため、残存モノマーの低減操作も必要ないことが明らかになった。本発明は、吸水性樹脂粒子を極めて簡単な操作により高表面積化し、その吸水性能を改善する高吸水性樹脂粒子の製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加圧した後、密閉容器の一端を解放して含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内圧よりも低圧の領域に放出して吸水性樹脂の発泡粒子となすことを特徴とする高吸水性樹脂粒子の製造方法に存する。

【0007】本発明の好適な態様としては、含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加熱しながら加圧すること、含水吸水性樹脂粒子の含水率が20～50重量%であること、加熱温度が100～200℃であること、加圧圧力が2～3MPaG(20～30Kg/cm<sup>2</sup>G)であること、吸水性樹脂粒子は、非含水状態で平均粒子径が100～3000μmであることを挙げることが出来る。

【0008】本発明の他の態様としては、含水吸水性樹脂粒子が、水溶性重合性モノマー、例えば脂肪族不飽和カルボン酸又はその塩を含む単量体水溶液を逆相懸濁重合法により製造した粒子であること、含水吸水性樹脂粒子として、該逆相懸濁重合終了後の懸濁液を用いること、含水吸水性樹脂粒子の放出が、無機ガスによる背圧をかけながら大気圧領域に行われることを挙げることが出来る。

#### 【0009】

【発明の実施の態様】本発明に適用される吸水性樹脂粒子は、水溶性重合性モノマーを含む単量体を重合して得られる吸水性重合体粒子であるが、特に該水溶性重合性モノマーを含む単量体水溶液を逆相懸濁重合して得られる吸水性重合体粒子が有用である。なお、以下本明細書中において「(メタ)アクリル」という用語は「アクリル」および「メタクリル」のいずれをも意味するものとする。

<重合性モノマー>本発明の吸水性樹脂粒子の製造に使用する重合性モノマーとしては、高吸水性樹脂を与えることが知られている水溶性重合性モノマーであれば、原料として用いることができ、代表的な重合性モノマーは、脂肪族不飽和カルボン酸及びその塩、エステル、酸アミド等の誘導体である。そのいくつかを例示すると、(イ)イオン性モノマー、例えば(メタ)アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸及びそのアルカリ金属塩等、(ロ)非イオン性モノマー、例えば(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等、(ハ)アミノ基含有モノマーやその4級化物、例えば、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらのモノマーは単独でもいくつかを併用することもできる。

【0010】これらの水溶性重合性モノマー中で好ましいものは、(メタ)アクリル酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、(メタ)アクリルアミド等である。アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、ルビジウム塩等が用いられるが、得られる高吸水性樹脂の性能、工業的入手しやすさ、安全性等の面からナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。これら水溶性モノビニルモノマーは、水溶液中におけるモノ

マー濃度が通常20重量%以上、好ましくは25重量%～飽和濃度となるように用いられる。また、上記のイオン性モノマー、例えば(メタ)アクリル酸、アクリルアミド-2-エチルスルホン酸等は、その少なくとも一部がアルカリ金属水酸化物や水酸化アンモニウム等で中和された形で使用するのが好ましい。中和の程度は通常20～100モル%、好ましくは30～100モル%である。

【0011】脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩、特にアクリル酸またはその塩は、それ自身で自己架橋した重合体を形成することがあるが、架橋剤を併用して架橋構造を形成させることもできる。架橋剤を併用すると、生成する吸水性重合体の吸水性能が向上するのが普通である。架橋剤としては、前記重合性モノマーと共に重合可能なジビニル化合物、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート類等、ならびにカルボン酸と反応し得る2個以上の官能基を有する水溶性の化合物、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリジルエーテル等が好適に使用される。この中で特に好ましいのは、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドである。架橋剤の使用量は、モノマーの仕込量に対して、0.001～1重量%、好ましくは0.01～0.5重量%である。

【0012】<重合触媒>本発明の吸水性樹脂粒子の製造に用いられる重合触媒としては、常用の水溶性ラジカル重合開始剤を用いればよい。そのいくつかを例示すると、(イ)過酸化水素、(ロ)過硫酸塩、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム及び過硫酸アンモニウム等、(ハ)アゾ系開始剤、例えば、2,2-アゾビス-(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2-アゾビス-(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)2塩酸塩、2,2-アゾビス-[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオニアミド}等が挙げられる。これらの水溶性ラジカル開始剤は、単独でも混合しても使用することができる。また、過酸化水素、過硫酸塩は、例えば、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、L-アスコルビン酸等の還元性物質やアミン塩等と組み合わせてレドックス系の開始剤としても使用できる。これらの重合開始剤は、水溶性重合性モノマーに対して0.001～5重量%、特に0.01～1重量%の範囲で用いるのが適当である。

【0013】<重合方法>重合方法は特に制限されることはなく、従来公知の方法、例えば水溶液重合法、逆相懸濁重合法を適宜採用することができる。具体的には、逆相懸濁重合法は、上記水溶性重合性モノマー及び重合触媒を含む水溶液を、分散剤の存在下、疎水性有機溶媒に攪拌等により懸濁させ重合する方法である。また、重合性モノマー水溶液を型枠の中で水溶液重合する方法も

挙げられるが、水溶液重合では生成する重合体が塊状であるので、重合後、細粒子化して本発明に適用し得る粒子とする必要がある。それ故、逆相懸濁重合法で生成するのが有利である。重合方法は回分式、連続式のいずれの方式を採用することも出来る。

【0014】逆相懸濁重合終了後、懸濁液から分離した吸水性樹脂粒子を本発明の吸水性樹脂粒子として使用することが出来るが、必要な場合には、その粒子中の含水量を適当に制御して使用する。更に、重合終了後の吸水性樹脂粒子を含む懸濁液をそのまま使用することも出来る。その場合、重合時に使用する疎水性有機溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キレン等の芳香族炭化水素を用いるのが好ましい。

【0015】吸水性樹脂粒子の吸収速度は、粒子径によつても影響され、粒子径が小さい程吸収速度は速くなるが、他方吸水ゲル粒子のブロッキングを生じ易くなるので、本発明における吸水性樹脂粒子は、非含水状態で平均粒子径が100～3000μm、好ましくは100～2000μm、更に好ましくは100～1000μmのものが好ましい。

【0016】<発泡方法>本発明では、含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌しながら加圧した後、密閉容器の一端を解放して含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内圧よりも低圧の領域（通常、大気中）に放出することにより発泡吸水性樹脂粒子を製造する。この際、空気や窒素ガス等で加圧して放出を容易にするのが好ましい。含水吸水性樹脂粒子を密閉容器内で攪拌下加圧する際、密閉容器内を加熱するのが好ましい。この加熱により密閉容器内の圧力は一層上昇し、水分及び必要により併用される発泡剤がより樹脂粒子中の内部にまで浸透する。加熱温度は、加圧する圧力及び発泡剤の分解温度によつても異なるが、水の沸点以上の温度範囲から選ばれ、通常100～200℃、好ましくは100～170℃、更に好ましくは100～150℃である。含水吸水性粒子の密閉容器内での加熱、加圧時間は画一的ではないが、通常5～60分程度である。

【0017】密閉容器内の加圧圧力は、樹脂の種類、加熱温度、保持時間等にもよるが、通常2～3MPaG（20～30Kg/cm<sup>2</sup>G）である。加圧圧力がこの範囲を超えて高すぎると低圧領域（通常、大気圧）との圧力差が大きく、放出時の爆発により樹脂粒子を破損する恐れや、均質な発泡が生じないことがあり、他方圧力が低すぎると充分な発泡が生ぜず好ましくない。

【0018】本発明で使用する吸水性樹脂粒子は水を含有しているが、この水は発泡剤としての機能を果たすものであり、その含水率が多すぎると加圧、加熱時にブロッキングを起こしやすく、他方少なすぎると発泡が不十分となるので、通常20～50重量%である。なお、ブロッキングが起こるような場合は、シリカ、チタニアの

ような無機粉体でコーティングしても構わない。吸水性樹脂粒子の吸収性能を向上させるために、高表面積化が所望される場合は、発泡剤は水溶性且つ加熱分解により気体を発生する物で有れば何を用いても構わない。特に炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の重炭酸塩、2,2,1-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系化合物、過酸化物等の熱分解型発泡剤を併用出来る。これらの発泡剤は、その水溶液を吸水性樹脂粒子に含浸させて加圧しても、密閉容器内で樹脂粒子に噴霧しても良い。また、逆相懸濁重合後の懸濁液をそのまま用いる場合には懸濁液にこれらの発泡剤を溶解してもよい。

【0019】密閉容器は、加熱加圧時に吸水性樹脂粒子の粒子同士がブロッキングするのを防ぐための攪拌翼を備えているものであれば特に制限なく、縦型でも横型でも良く、加熱のためのジャケットを備えている。また、内部に粒子攪拌のためのかき上げ翼のような部具を備えた加圧加熱回転容器でも良い。密閉容器に具備する攪拌翼としては、密閉容器内で吸水性樹脂粒子が十分に攪拌できるものであれば良く、例えば、多段翼、アンカ一翼、ディスクタービン翼、ファイドラー翼、マックスブレンダー翼（住友重機械工業社製）、フルゾーン翼（神鋼パンテックス社製）等を使用することが出来る。密閉容器の底部又は端部には、短時間に含水吸水性樹脂粒子を放出するためのノズル、スリット等の吐出口が設けられており、この吐出口から加熱加圧された含水吸水性樹脂粒子が、密閉容器の内圧より低圧域、即ち大気中に放出される。放出された樹脂粒子は、必要に応じ適当なメッシュの篩いにより粒径を一様に整えられる。発泡後の粒子の含水率が高い場合は、公知の乾燥器を用いて乾燥しても構わない。また、吸水性能を更に向上させるために表面架橋を実施しても構わない。

【0020】本発明方法によれば、含吸水性樹脂粒子を加熱、加圧下から低圧領域に放出することで、樹脂粒子内部に気泡を存在させることができ、よって樹脂粒子の表面積を高め吸水性能の向上をもたらすが、加えて樹脂に付随する残存モノマーも同時に減少させることが出来る極めて画期的な方法である。吸水性樹脂の製造において、残存モノマーを低減させるために、還元性物質を添加（特許第2113686号公報）したり、含酸素還元性無機塩を添加（特許第2130082号公報）する方法が提案されているが、人体に触れる可能性のある衛生材料としては、添加物質を残存させたまで使用するのには望ましくない。本発明では、これらの添加剤を使用することなく、残存モノマーを減らすことができるので、安全性の高い吸水性樹脂を製造することができる。そして、この方法から得られる高吸水性樹脂粒子は、従来にはない上記のような吸水速度が高く吸水性能に優れた特徴を有するものであるので、高吸水性樹脂粒子を極めて平易な操作にて低コストにて製造することができる。

塩化ナトリウム	0. 80%
塩化カルシウム	0. 06%
硫酸マグネシウム	0. 11%
純水	97. 09%

【0021】  
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。以下の実施例における物性の測定及び評価方法は、下記の通りである。

【0022】<残存モノマーの測定方法>300mlのビーカーに生理食塩水250mlを加え、そこに吸水性樹脂1.0gを加えて3時間攪拌する。攪拌後の吸水性樹脂分散液を、0.45μmフィルターで濾過し、濾過液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知の濃度を示すモノマー標準液を同様に分析して得た検量線を外部標準となし、濾過液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

【0023】<平均粒子径>ASTM式標準篩を上から8メッシュ、12メッシュ、20メッシュ、32メッシュ、40メッシュ、60メッシュ、80メッシュ、100メッシュ、120メッシュ、150メッシュ、受け皿の順に組み合わせ、最上の篩に樹脂粒子を約50g入れ、ロータップ式自動振盪器にて1分間振盪させた。各篩に残った樹脂粒子の重量秤量し、全重量を100%として、重量分率より粒径分布を求め、重量基準の50%粒子径を平均粒子径とした。

【0024】<かさ密度>JIS K-6721に準拠して行った。測定は3回実施し、平均値を求めた。

【0025】<通液速度>バイオカラムBC(General社製、CF-30K; 内径25.6mm、長さ500mmの円筒の下部にガラスフィルターを装着し、下端部にコックを設けたもの)を用いて測定する。カラムに0.9重量%食塩水200mlを入れた後、樹脂粒子0.50gをゆっくりと投入する。上端開口部にゴム栓をし、5分間経過後に上下に3回往復転倒させて振り混ぜる。直立させて更に25分間放置後コックを解放して、液面が100mlの標線のところに低下するまで液を流出させ、コックを閉じる。樹脂粒子が舞い上がらないように注意しながら、0.9重量%食塩水を液面が200mlの標線のところに到達するまで供給する。樹脂粒子が十分に沈降していることを確認してから、コックを開いて液を流出させ、液面が150mlの標線と100mlの標線を通過する時間を測定する。

通液速度 (ml/分) = 50 × 60 / 時間 (秒)

なお、食塩水の温度は室温である。また、樹脂が存在しない場合には、液面が150mlの標線と100mlの標線の間を通過する時間は6.8秒である。

【0026】<吸水速度>JIS K-7224に準じて、測定を行った。樹脂粒子1.0gを小孔のあいた支持板に敷いた不織布上に均一な厚さとなるようにのせた。樹脂粒子層の下面を下記の人工尿と接触させて樹脂粒子が人工尿を吸収する量を測定した。開始後2分間に吸収した人工尿の量をもって吸水速度とした。なお、人工尿としては、下記の重量組成のものを用いた。

尿素

1. 94%

【0027】<加圧吸水速度>JIS K-7224に準じ、図1に示される装置を用いて測定した。小孔のあいた支持板に敷いた不織布上に支持円筒(内径2.5cm)を小孔が中心になるように載せ、樹脂粒子1.0gを均一な厚さになるようにのせた。その後、樹脂粒子の上に重りを載せ、均一に加重が12g/cm<sup>2</sup>かかるように載せた。樹脂粒子層の下面を上記の人工尿と接触させて樹脂粒子が人工尿を吸収する量を測定した。開始後、10分間に吸収した人工尿の量をもって加圧吸水速度とした。

【0028】実施例1

アクリル酸207.7gに水13.5gを加え、冷却しつつこれに25重量%水酸化ナトリウム水溶液346.2gを加えて中和した。さらに過硫酸カリウム0.104g及び次亜リン酸ナトリウム・1水和物0.021gを添加してモノマー水溶液とした。攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した容量3リットルの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン624gを入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸(第一工業製薬社製; プライサーA210G、オキシエチレン基の平均重合度約7)1.56gを加え、300rpmで攪拌した。フラスコを窒素ガス置換したのち75℃に昇温してシクロヘキサンを還流させた。これに前述のモノマー水溶液を一定速度で70分間かけて添加した。添加終了後、さらに75℃で30分間保持した後、炭酸水素ナトリウム8%水溶液255gを吸収させた。吸収後、シクロヘキサンとの共沸によって、生成した樹脂の含水率が50%(質量基準)になるまで脱水した。脱水終了後、攪拌を停止して樹脂を沈降させ、デカンテーションによってシクロヘキサンを除去した。得られた粒子の一部を80℃で減圧乾燥した。乾燥粒子の平均粒径は405μmであった。

【0029】この重合体粒子300gを、第2図に示す密閉容器1(容量3L、耐圧: 50Kg/cm<sup>2</sup>)に投入し、窒素ガスにより、内圧を30Kg/cm<sup>2</sup>に高め、その間ジャケットに熱媒を通し密閉容器内の温度を130℃に昇温した。重合体粒子を密閉容器内に15分保持した後、装置の下部に取り付けたバルブを開き、大気中に5秒間で全量を放出した。得られた粒子を#200のナイロン網で捕集し、発泡吸水性樹脂粒子を得た。この発泡粒子の走査電子顕微鏡写真を図3、4に示す。図3は、粒子の外観を、図4は粒子の断面を示す。

【0030】実施例2

実施例1においてシクロヘキサンと共に沸脱水を行う際に生成した樹脂の含水率が25%(質量基準)になるようにしたこと以外は同等の方法を用いた。

50 実施例3

実施例1において密閉容器の加熱温度を110°Cにしたこと以外は同等の方法を用いた。

【0031】実施例4

実施例1において密閉容器の加圧圧力を25Kg/cm<sup>2</sup>にしたこと以外は同等の方法を用いた。

実施例5

実施例1において炭酸水素ナトリウム8%水溶液を12.8g吸収させたこと以外は同等の方法を用いた。

【0032】実施例6

実施例1において発泡剤である炭酸水素ナトリウム水溶液を投入せず、シクロヘキサンとの共沸によって、生成した樹脂の含水率が30%（質量基準）になるまで脱水したこと以外は同等の方法を用いた。

【0033】実施例7

実施例1において発泡剤である炭酸水素ナトリウム水溶液の代わりに、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩8%水溶液を128g吸収させたこと及び密閉容器を170°Cに加熱したこと以外は同等の方法を用いた。

【0034】比較例1

実施例1において、脱水終了後の粒子を80°Cで減圧乾燥のみ実施した。この発泡粒子の走査型電子顕微鏡写真を図5, 6に示す。図5は、粒子の外観を、図6は粒子の断面を示す。

比較例2

実施例1において、密閉容器の加熱温度を80°Cにしたこと以外は同等の方法を用いた。

比較例3

実施例1において密閉容器の加圧圧力を5Kg/cm<sup>2</sup>にしたこと以外は同等の方法を用いた。

【0035】比較例4

＊アクリル酸14504gを9.4gの水で希釈し、冷却しつつこれに25重量%水酸化ナトリウム水溶液24.3gを加えて中和した。この溶液にエチレングリコールジグリシルエーテル（ナガセ化成工業社製、デナコール EX810）を0.0727g、次亜リン酸ナトリウム・1水和物0.0146g及び過硫酸カリウムを0.0727g添加して溶解させ、モノマー水溶液とした。攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した容量3リットルの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン624gを入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸（第一工業製薬社製；プライサーフA210G、オキシエチレン基の平均重合度 約7）1.56gを加え、470rpmで攪拌して分散させた。フラスコを窒素置換したのち75°Cに昇温してシクロヘキサンを還流させた。これに上記で調製したモノマー水溶液を6.6g/分で3分間滴下した。滴下終了後、さらに75°Cで15分間保持した後、モノマー水溶液を6.6g/分で57分間に亘って滴下した。滴下終了後、75°Cで30分間保持した

10 後、シクロヘキサンとの共沸によって、生成した樹脂の含水率が10%（質量基準）になるまで脱水を行った。脱水終了後、攪拌を停止すると樹脂粒子がフラスコの底に沈降したので、これをデカンテーションによって分離した。得られた樹脂粒子を80°Cに加熱し、減圧下乾燥した。得られた乾燥樹脂粒子は、5~50μmの一次粒子が互いに融着したような構造を有する顆粒状粒子であった。この粒子の走査型電子顕微鏡写真を図7に示す。

【0036】実施例1~7及び比較例1~4において合成した吸水性樹脂粒子について、上記方法により各物性を測定した結果を下記表1に纏めて示す。

【表1】

表 1

		粒径 (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸水速度(g/g)		通液速度 (ml/min)	残存モノマー (ppm)
				常圧	加圧		
実施例	1	570	0.66	34	30	410	15
	2	575	0.71	32	28	400	23
	3	560	0.69	30	26	415	32
	4	555	0.68	31	26	420	55
	5	565	0.68	30	28	425	35
	6	565	0.75	30	26	410	38
	7	570	0.75	32	28	400	35
比較例	1	540	0.80	24	16	400	2560
	2	405	0.79	26	15	400	1040
	3	555	0.81	23	14	405	1110
	4	450	0.33	50	3	45	1240

上記結果から、比較例4により重合法（発泡しない）により高表面積にても、吸水性樹脂の特性である加圧吸

水速度や通液速度が改善されないことが判明する。

【発明の効果】本発明方法によれば製造された高吸水性樹脂は通常の高吸水性樹脂とは異なり、高吸水性樹脂内部に気泡が生成する事により、内部が高表面積化されているため、超高吸水速度な高吸水性樹脂を製造できる。また、加熱、加圧状態から低圧領域に開放するため、高吸水性樹脂内部に存在する残存モノマーも同時に気化して抜けるため、残存モノマーの少ない高吸水性樹脂が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は加圧吸水速度の測定に使用する装置の概略図である。

【図2】 図2は本発明方法の一実施態様を示す装置の

概略図である。

【図3】 本発明の実施例1の発泡樹脂粒子（外面）の走査電子顕微鏡写真である。

【図4】 本発明の実施例1の発泡樹脂粒子（断面）の走査電子顕微鏡写真である。

【図5】 比較例1の非発泡樹脂粒子（外面）の走査電子顕微鏡写真である。

【図6】 比較例1の非発泡樹脂粒子（断面）の走査電子顕微鏡写真である。

【図7】 比較例4の非発泡樹脂粒子（外面）の走査電子顕微鏡写真である。

【図1】

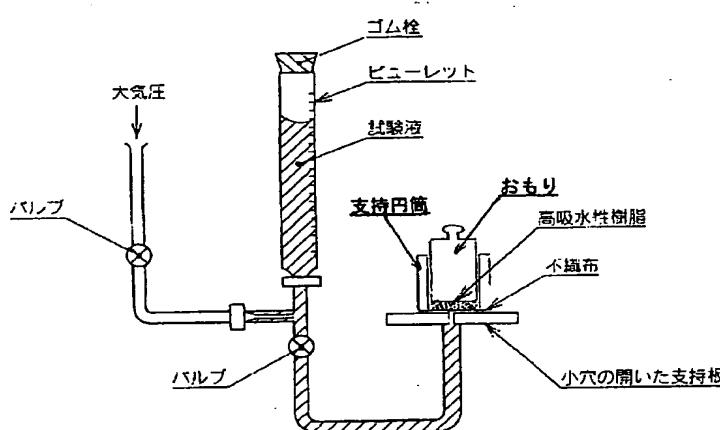


図 1

【図3】

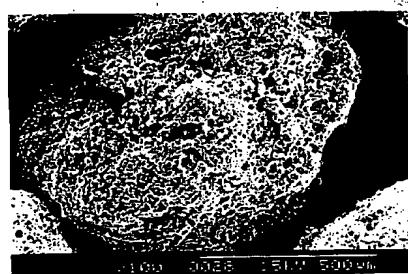


図 3

【図4】

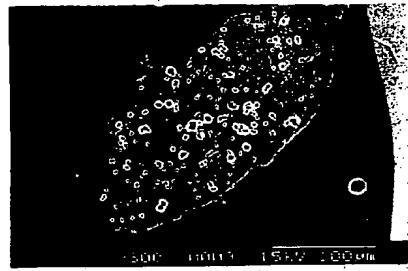


図 4

【図5】

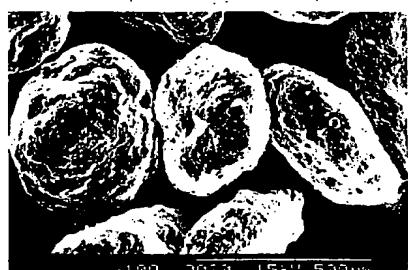


図 5

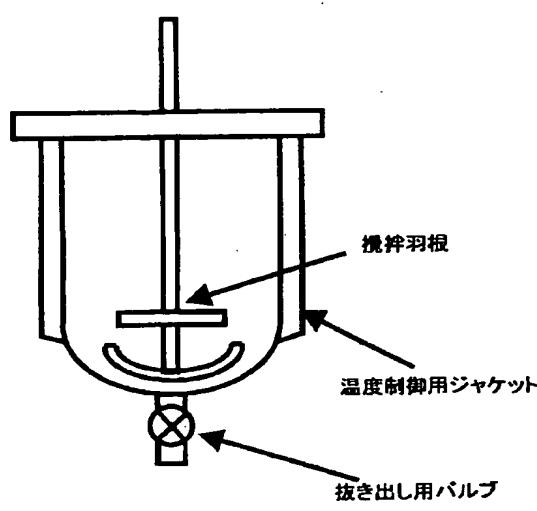


図 2

【図6】

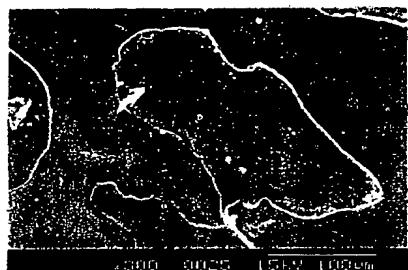


図 6

【図7】

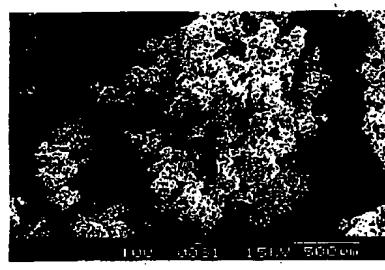


図 7

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

マーク (参考)

C 0 8 L 101:00

F ターム (参考) 4C003 AA24

4F074 AA47 BA31 BA33 BA34 CA21  
CB52 CC03X CC04X CC32X  
CC34Y CC62 DA02 DA24  
DA53  
4J011 AA08 JA04 JB08 JB26 JB27  
JB30  
4J100 AJ02P AK03P AK08P AL08P  
AL19P AM15P AM19P AM21P  
BA03P BA31P BA56P CA01  
CA03 DA37 EA05 FA21 GC00  
JA60